

Friessche Verschiebung von ortho- und para-Methoxyphenylacetaten. Die Bildung von Ketoestern

Robert Martin^a, Nicole Gros^a,
Volker Böhmer^{b,*} und Hermann Kämmerer^b

^a Ets. CLIN-MIDY, 91301 Massy, Frankreich

^b Organisch-chemisches Institut, Universität Mainz, D-6500 Mainz,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 25. Mai 1979. Angenommen 23. August 1979)

Fries Rearrangement of ortho- and para-Methoxy Phenyl Acetates. The Formation of Ketoesters

During the *Fries* rearrangement of *o*- and *p*-methoxy phenyl acetates with AlCl_3 in nitromethane at 20 °C substitution occurs mainly in the *p*-position of the phenolic residue to yield *p*-acylphenols. Larger quantities of *o*-acylphenols are obtained only, if this *p*-position is already substituted. With *o*-methoxy phenyl acetates the substitution of the acid residue to yield ketoesters is observed as a side reaction. Those ketoesters are obtained as main products if TiCl_4 is taken as a catalyst.

(*Keywords*: Acylphenols, *o*- and *p*-; *Fries* rearrangement; Ketoesters; Phenyl acetates, *o*- and *p*-methoxy)

Einleitung

Die *Friessche* Verschiebung wurde von *Doebner*^{1a} entdeckt, ihre allgemeine Bedeutung aber erst von *Fries*^{1b} erkannt. Zusammenfassende Darstellungen dieser Reaktion sind verhältnismäßig alt², jedoch erhielt man erst in jüngerer Zeit tiefere Einblicke in den Reaktionsmechanismus³.

Präparativ interessierte uns die *Friessche* Verschiebung der Phenol-ester von *o*- und *p*-Methoxyphenylessigsäure, da die zu erwartenden Acylphenole zu weiteren Synthesen eingesetzt werden können. So sollten durch Spaltung der Methoxy- und Reduktion der Ketogruppe Verbindungen zu erhalten sein, in denen zwei Phenolbausteine durch eine Ethylenbrücke verknüpft sind. Ausgehend von Methylendiphenolen — oder Oligo[(hydroxyphenylen)methylen]en —, müßte man entsprechend zu Verbindungen gelangen, in denen mehrere Phenolbausteine in definierter Weise über Methylen- und Ethylenbrücken

Tabelle 1. *Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Phenylester der ortho- und para-Methoxyphenyllessigsäure. Methode A: mittels Dicyclohexylcarbodiimid; Methode B: aus dem Säurechlorid. Neben der Ausbeute an Ester ist bei A auch die abgetrennte Menge an Dicyclohexylharnstoff in Klammern angegeben*

Ester	Darstellung (Ausbeuten in %)		Schmp./°C (Sdp./°C)	UV (Ethanol) λ_{\max}/nm	¹ H-NMR (δ , ppm, CDCl ₃)		
	Methode A	Methode B			Ar-CH ₃	—OCH ₃ + —CH ₂ — Ar-H	
1 a	48 ^a	(90)	25—26	229	3,89	—	6,85—7,45
				276	3,19		
				283	3,12		
1 b	33 ^c	(68)	47,6	228	3,99	2,05	6,85—7,45
				270	3,19		
				277	3,22		
				284	3,15		
1 c	55 ^a	(83)	40,6	226	3,62	2,29	6,8 —7,4
				267	3,17		
				272	3,24		
				282	3,11		
1 d	41 ^a	(67)	75,6	227	4,01	2,02	6,8 —7,5
				270	3,24		
				274	3,31		
				283	3,15		
1 e	— ^f	(50)	47,1	224	3,99	2,00	6,75—7,4
				268	3,07		
				276	3,20		
				282	3,12		
2 a	83 ^d	(87)	(148—151 bei 3 Torr)	221	3,91	—	6,8 —7,45
				272	3,36		
				278	3,33		

2 b	65 ^d	(63)	—	Öl	214	4,00	2,11	3,85	6,8 — 7,4
					272	3,38			
					278	3,33			
2 c	73 ^d	(79)	66 ^e	(179—181 bei 0,5 Torr)	219	4,12	2,3	3,85	6,8 — 7,4
					272	3,44			
					278	3,36			
2 d	39 ^d	(63)	—	Öl	221	3,91	2,08	3,85	6,8 — 7,4
					274	3,42			
					278	3,35			
2 e	— ^g	(50)	75 ^b	61,4	211	4,19	2,07	3,78	6,75—7,4
					272	3,35			
					278	3,32			

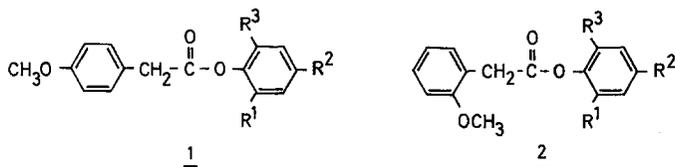
^a Umkristallisieren aus Methanol; ^b Umkristallisieren aus Petrolether (40—70 °C); ^c Säulenchromatographie, anschließend Umkristallisieren aus Methanol/Wasser; ^d Säulenchromatographie; ^e Destillation im Vak.; ^f Umkristallisieren aus Methanol ergab hier weiße Kristalle (25%) vom Schmp. 149,9 °C. Nach dem NMR-Spektrum ist dieser Substanz die Struktur von *N*-(*p*-Methoxyphenyl)acetyl-*N,N'*-dicyclohexylharnstoff zuzuordnen; ^g nicht aufgearbeitet.

verbunden sind. Schließlich sollte durch Reduktion der Ketogruppe zur Hydroxygruppe und anschließende Wasserabspaltung anstelle von $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke entstehen.

Die Umlagerung einiger Phenylester der Phenylelessigsäure ist beschrieben^{4a}, ebenso die Acylierung der entsprechenden Phenole nach *Friedel-Crafts*^{4b}. Für die Ester der Methoxyphenylelessigsäuren stellte sich die Frage, ob die Methoxygruppe unter den Reaktionsbedingungen stabil ist oder ob sie ähnlich leicht abgespalten wird, wie das vor kurzem für *o*-Methoxybenzoate beobachtet wurde⁵.

Darstellung der Ester

Die Synthese der benötigten *para*- und *ortho*-Methoxyphenylacetate von Phenol, *ortho*- und *para*-Kresol sowie 2,4- und 2,6-Xylenol (**1**, **2**) erfolgte auf zwei Wegen: durch direkte Umsetzung von Phenol und Säure mittels Dicyclohexylcarbodiimid in Methylenchlorid bzw. durch



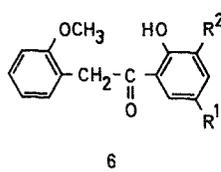
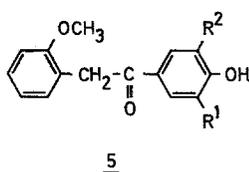
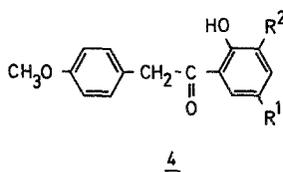
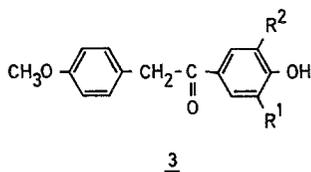
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹ :	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
R ² :	H	H	CH ₃	CH ₃	H
R ³ :	H	H	H	H	CH ₃

Reaktion der Phenole mit Säurechloriden in Benzol in Gegenwart von Triethylamin oder Pyridin. Im ersten Fall läßt sich der Umsatz leicht über die gebildete Menge an Dicyclohexylharnstoff abschätzen (Tab. 1) (während die Reinausbeute an Ester von dessen Eigenschaften, von den Nebenprodukten der Reaktion und von der Art der Aufarbeitung abhängt). Dabei zeigt sich ein deutlicher Rückgang, wenn im Phenol ($\sim 90\%$ Umsatz) eine *ortho*-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt ist. Stehen zwei Methylgruppen in *ortho*-Stellung, ist die Bildung des Esters schon so stark behindert ($\sim 50\%$ Umsatz), daß seine Isolierung (auf präparativ einfache Weise) nicht mehr gelingt. Man erhält statt dessen den *N*-Acyloharnstoff, der auch in den anderen Fällen als Nebenprodukt isoliert werden kann⁶. Ein gewisser Nachteil der experi-

mentell sehr einfachen Methode besteht auch darin, daß der gebildete Dicyclohexylharnstoff, der zwar die weiteren Reaktionen nicht stört, nur durch Säulenchromatographie quantitativ zu entfernen ist. Bei der Darstellung über das Säurechlorid beobachtet man keine merkliche sterische Hinderung beim Vergleich der verschiedenen Phenole und Säuren. Die Säurechloride selbst ließen sich in guten Ausbeuten mit Phosphorpentachlorid, nicht aber mit Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid darstellen. Vermutlich trat in den letzteren Fällen, zumindest bei der Aufarbeitung, Selbstkondensation des Säurechlorids (Acylierung nach *Friedel-Crafts*) unter Bildung von Oligomeren oder Polymeren ein.

Friessche Verschiebung

Alle Versuche zur *Friesschen* Verschiebung wurden bei 20 °C in Nitromethan durchgeführt. Als Katalysator diente in der Regel AlCl₃, daneben auch TiCl₄ und in einem Fall FeCl₃. Nach Abbrechen der Reaktion mit Salzsäure wurde das jeweilige Reaktionsgemisch dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt und der Anteil der einzelnen Komponenten UV-spektroskopisch bestimmt. In Tab.2 ist die so



	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>6a</u>	<u>6b</u>
R ¹ :	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ² :	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃

ermittelte Produktzusammensetzung für repräsentative Versuchsbeispiele zusammengestellt. Aus ihr lassen sich auch die jeweils günstigsten Bedingungen für die Synthese einer bestimmten Verbindung entnehmen, wobei in einzelnen Fällen (z. B. **3a**, **4b**) die Ausbeute sicher noch zu steigern ist.

Tabelle 2. *Friessche Verschiebung bei Estern der ortho- bzw. para-Methoxyphenyl-essigsäure in Nitromethan bei 20°C*

Unter- suchter Ester	Reaktionsbedingungen		Produktzusammensetzung (%)				
	Katalysator mol/mol Ester	Zeit h	Ausgangs- ester	Acylphenol <i>ortho</i>	<i>para</i>	Keto- ester	
1a	1 AlCl ₃	2	66		16	3a	
		6	54		27		
		25	43		48		
	1 TiCl ₄	2	35		20		
		6	20		26		
		25	0		22		
1b	1 AlCl ₃	2	61	4	4a	26	3b
		6	45	8		47	
		25	18	11		71	
1c	2 AlCl ₃	2	86				
		6	81	13	4b		
		25	77	22			
1d	1 AlCl ₃	2	86	9	4c		
		6	80	18			
		24	53	35			
		50	31	46			
		170		59			
1e	1 AlCl ₃	2	73			11	3c
		6	60			26	
		25	55			31	
		50	17			76	
2a	1 AlCl ₃	2	86			2	5a
		6	70			5	
		25	46			19	
		50	22			35	
		170				49	
	2 AlCl ₃	2	78			3	
		6	63			10	
		25	23			32	
		50	12			43	
		2	36			4	
1 TiCl ₄	2				4		
	25				17	34 7a	
2b	1 AlCl ₃	2	93			4	5b
		6	77			10	
		25	55			26	
		50	32			40	
		170	12			60	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Unter- suchter Ester	Reaktionsbedingungen		Produktzusammensetzung (%)		
	Katalysator mol/mol Ester	Zeit h	Ausgangs- ester	Acylphenol <i>ortho</i> <i>para</i>	Keto- ester
2c	1 AlCl ₃	2	96		4 7b
		6	85	1 6a	5
		25	67	6	8
		50	47	17	11
		170	13	41	7
	2 TiCl ₄	2			28
		6			18
		25			10
2d	1 AlCl ₃	2	86	3 6b	
		6	74	8	
		25	54	19	
		50	54	27	
		170	25	39	
2e	1 AlCl ₃	50	86		6 5c
	1 FeCl ₃	50	18		29

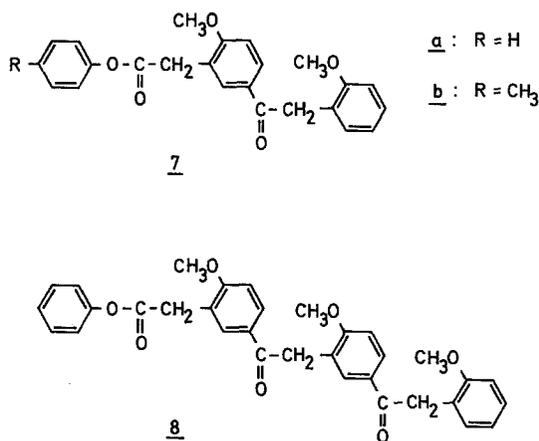
Die Umlagerung der *p*-Methoxyphenylacetate **1** zeigt das übliche Reaktionsverhalten. Eine Substitution in *p*-Stellung des Phenolrestes ist gegenüber der Substitution in *o*-Stellung begünstigt. Das bedeutet, daß *o*-Acylphenole nur dann präparativ leicht zugänglich sind, wenn die *p*-Stellung im Phenolrest substituiert ist.

Ähnliches gilt zunächst für *o*-Methoxyphenylacetate. Bei der *Friesschen* Verschiebung von **2c** beobachtet man jedoch nicht nur die Bildung des *o*-Acylphenols **6a**, sondern auch die Bildung des Ketoesters **7b**. Neben der Substitution des Phenolrestes erfolgt hier also auch eine Substitution des Säurerestes. Offensichtlich kann es dann zu dieser Reaktion kommen, wenn die *p*-Stellung im Phenolrest besetzt, im Säurerest aber die *p*-Stellung in bezug auf die Methoxygruppe frei ist, denn bei den Estern der *p*-Methoxyphenylelessigsäure wurde die Bildung von Ketoestern niemals beobachtet. Allerdings konnte auch bei der Umlagerung von **2d** kein Ketoester erhalten werden, was evtl. damit zusammenhängt, daß durch die beiden Methylgruppen eine elektrophile Substitution begünstigt ist. (So ist z. B. die Ausbeute an *o*-Acylphenol bei der Umlagerung von **1d** höher als bei **1c**.)

Ersetzt man AlCl₃ durch TiCl₄, so wird die Bildung des Ketoesters **7b** sogar zur Hauptreaktion, und einfache Acylphenole werden nicht mehr erhalten. Allerdings nimmt seine Menge mit steigender Reak-

tionszeit ab, was wahrscheinlich durch weitere Reaktionen bedingt ist. Auch aus dem Ester **2a**, mit freier *p*-Stellung im Phenolrest, erhält man unter diesen Bedingungen den Ketoester **7a** als Hauptprodukt (34%). In geringer Menge wurde daneben eine Substanz isoliert, der nach IR-, NMR- und Massenspektrum die Struktur **8** zuzuordnen ist.

Ketoester lassen sich auch durch direkte Umsetzung von Ester und Säurechlorid darstellen. So erhielt man z. B. aus **2a** und *o*-Methoxyphenylacetylchlorid (je 5 mmol + 10 mmol SnCl₄ in 5 ml Nitromethan,



1 h bei 20 °C) den Ketoester **7a** zu 69% neben 12% **2a** und 3% **5a** (vgl.^{3b}).

Die intermolekulare Bildung der Ketoester zeigt, daß auch die *Friessche Verschiebung* intermolekular, vermutlich über Acylkationen, verlaufen kann, und trägt so zum Verständnis des Reaktionsmechanismus bei. Im präparativen Sinne stellt sie aber eine unerwünschte Nebenreaktion dar, die eine Übertragung auf Diester von Methylen-diphenolen wenig aussichtsreich erscheinen läßt.

Eine andere mögliche Nebenreaktion, die Spaltung der Methoxygruppe, die bei *o*-Methoxybenzoaten als einzige Reaktion abläuft⁵, wurde dagegen in keinem Fall beobachtet. Offensichtlich ist hierfür eine gleichzeitige Koordination des Aluminiums (oder Titans) an der Carbonylgruppe und der Methoxygruppe unter Ausbildung eines *Sechsringes* notwendig. Bei den *o*-Methoxyphenylacetaten müßte sich ein sterisch weniger günstiger Siebenring bilden. Für diese Erklärung spricht, daß auch bei Estern des Guajakols die *Friessche Verschiebung* glatt ohne Entmethylierung durchführbar ist³.

Tabelle 3. *Eigenschaften der dargestellten Ketone und Ketoester*

Verb.	Schmp./ °C	IR/cm ⁻¹		UV		Massenspektren m/e (%) ^e
		ν_{OH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	lg ϵ	
3a	171 ^a	3370	1665	222 280	4,23 4,24	242 (15), 121 (100), 93 (8)
3b	160	3280	1660	228 284	4,19 4,20	256 (10), 135 (100), 121 (25), 107 (14)
3c	177	3380	1660	225 286	4,32 4,19	270 (7), 149 (100), 121 (19)
4a	— ^b	—	1630	221 261 338	4,29 4,05 3,59	256 (26), 135 (100), 121 (26)
4b	55	—	1640	223 258 343	4,35 4,04 3,64	256 (42), 135 (100), 121 (11), 107 (16)
4c	23	—	1630	225 265 350	4,40 4,11 3,65	270 (19), 149 (100), 121 (14)
5a	163	3230	1660	221 280	4,15 4,24	242 (6), 121 (100), 93 (17)
5b	167	3270	1660	224 281	4,18 4,21	256 (18), 135 (100), 121 (16), 107 (12)
5c	160	3310	1665	226 281	4,22 4,14	270 (25), 149 (100), 121 (38), 93 (15)
6a	95	—	1640	224 257 339	4,22 4,05 3,64	256 (23), 135 (100), 107 (11)
6b	85	—	1630	223 263 349	4,23 4,07 3,60	270 (36), 149 (100), 121 (10), 93 (9)
7a	— ^b	—	1760 ^c 1680 ^d	220 274	4,37 4,21	390 (6), 269 (100), 175 (11), 120 (17)
7b	107	—	1765 ^c 1680 ^d	220 274	4,46 4,27	404 (12), 283 (100), 175 (28), 135 (10), 120 (25)
8	—	—	1755 ^c 1675 ^d			538 (4), 417 (80), 389 (27), 297 (14), 283 (21), 269 (100), 255 (11), 221 (29), 175 (14), 163 (14), 149 (19), 135 (17), 120 (30)

^a Lit.-Schmp.: 175 °C⁸, 178 °C⁹; ^b fast farbloses bis schwach gelbes Öl;
^c Estercarbonylgruppe; ^d Ketocarbonylgruppe; ^e die höchste Masse entspricht
jeweils dem Molekülpeak.

Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren (Tab. 3) läßt sich die *Friessche* Verschiebung vor allem im Bereich der Hydroxy- und Carbonylabsorption erkennen. Die Lage der neu auftretenden $\nu\text{O—H}$ -Bande läßt sich allerdings nur bei den *p*-Acylphenolen (**3** und **5**) eindeutig bestimmen. Bei den *o*-Acylphenolen (**4** und **6**) ist sie durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe abgeflacht und zu größeren Wellenlängen verschoben. Unterschiede zeigen sich auch für die $\nu\text{C=O}$ -Bande, die bei $1660\text{—}1665\text{ cm}^{-1}$ (**3**, **5**) bzw. $1630\text{—}1640\text{ cm}^{-1}$ (**4**, **6**) auftritt. Die Ketoester **7** zeigen daneben noch eine Ester-carbonylabsorption bei $1760\text{—}1765\text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 4. *NMR-Spektroskopische Daten der Ketoester. Angegeben sind die chemische Verschiebung (δ -Werte, ppm) und die Zahl der Protonen (in Klammer)*

Verb.	—CH ₃	—OCH ₃	—CH ₂ —	Ar-H
7a ^a	—	3,66 (3) 3,80 (3) ^c	3,80 (2) ^c 4,13 (2)	6,7—7,5 (10) um 7,9 (2)
7b ^a	2,2 (3)	3,64 (3) 3,77 (3) ^c	3,77 (2) ^c 4,11 (2)	6,7—7,2 (9) um 7,9 (2)
8b	—	3,78 (3) 3,82 (3) 3,95 (3)	3,90 (2) 4,22 (2) 4,27 (2)	6,7—7,4 (11) um 8,0 (4)

^a 60-MHz-Gerät; ^b 90-MHz-Gerät; ^c ein Peak.

Bei den UV-Spektren (Tab. 3) zeigen die Ketone generell höhere molare dekadische Absorptionskoeffizienten als die Ausgangsester. Die *o*-Acylphenole unterscheiden sich von den *p*-Acylphenolen durch eine Bande bei $\sim 340\text{—}350\text{ nm}$.

Die Massenspektren (Tab. 3) aller Ketone **3—6** zeigen neben dem Molekülion als Basispeak die jeweiligen Benzoylkationen $\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$ ($m/e = 149, 135, 121$) und schwächer die daraus durch Abspaltung von CO entstehenden Kationen ($m/e = 121, 107, 93$). Ein auch bei **3b**, **4a**, **4b** und **5b** beobachteter Peak von $m/e = 121$ kann durch ein Methoxybenzyl- bzw. -tropyliumkation erklärt werden. Die Ketoester **7a**, **7b** und **8** zeigen ebenfalls die Molekülionen. Auch hier ist stets das Benzoylkation (bei **8** eines der möglichen Benzoylkationen) der Basispeak. Die weiteren auftretenden Massen entstehen überwiegend durch entsprechende Fragmentierungen und bestätigen die angegebenen Strukturen.

Auch die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4) der Ketoester **7** und **8** sind hiermit im Einklang. Neben den Protonen für die verschiedenen Methylen- und Methoxygruppen (bei **7b** auch der Methylgruppe) kann man im aromatischen Bereich die den Carbonylgruppen benachbarten Protonen von den übrigen unterscheiden.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Gerät Duospac Jobin-Yvon, Lösungsmittel Ethanol bei Raumtemperatur.

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 257, Preßlingmethode, etwa 2 mg Substanz pro 200 mg KBr.

¹H-NMR-Spektren: Geräte Bruker HX 60 und WH 90, sowie JEOL 60 JNM-MH-60III, Lösungsmittel Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

Massenspektren: Gerät Varian Mat-CH 7, Einlaßtemperatur zwischen 20 und 70 °C, Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 4 kV.

Alle Verbindungen ergaben elementaranalytische Werte mit der üblichen Genauigkeit. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Darstellung der Säurechloride

49,8 g (0,3 mol) 2-Methoxyphenylelessigsäure wurden in 150 bis 200 cm³ Diethylether aufgeschlämmt und während 1 h unter Rühren und Eiskühlung mit rund 75 g (0,36 mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Bis auf einen kleinen Rest PCl₅ ging dabei alles in Lösung. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurde filtriert und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Bei der anschließenden Destillation im Vak. ging zunächst bei etwa 30 °C und 4 mm Hg das gebildete Phosphoroxychlorid über. Das gewünschte Säurechlorid bildete eine schwach gelbe, viskose Flüssigkeit; Sdp_{0,1} 89 °C bzw. Sdp_{0,45} 128—130 °C. Ausbeute 91—93%.

Auf die gleiche Weise wurde das Säurechlorid der 4-Methoxyphenylelessigsäure erhalten. Schwach gelbe, viskose Flüssigkeit; Sdp_{0,35} 147 °C bzw. Sdp_{0,48} 160 °C. Ausbeute 81—83%.

Darstellung der Ester

a) mittels Dicyclohexylcarbodiimid

4,36 g (26,25 mmol) der 2- oder 4-Methoxyphenylelessigsäure und 25 mmol des jeweiligen Phenols wurden in 30 cm³ Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 5,67 g (27,5 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 30 cm³ Methylenchlorid versetzt. Nach einigen Minuten begann sich Dicyclohexylharnstoff als weißer, kristalliner Niederschlag abzuscheiden, der nach einem Tag bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen wurde. Das Filtrat wurde samt der Waschflüssigkeit am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und der ölige oder feste Rückstand, wie in Tab. 1 angegeben, gereinigt.

b) über das Säurechlorid

Zu einer Lösung von 0,1 mol Phenol und 11,1 g (0,1 mol) Triethylamin in 60 cm³ absol. Benzol wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 18,5 g (0,1 mol) 2- bzw. 4-Methoxyphenylelessigsäurechlorid zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend 2—3 h auf 50—60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der weiße Niederschlag abgesaugt (Triethylaminhydrochlorid) und mit Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vak. am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Die weitere Reinigung ist in Tab. 1 angegeben.

Ausführung der Friesschen Verschiebung

5 mmol Ester wurden in einem Kolben mit 3 cm³ Nitromethan versetzt. Zu der auf 0 °C abgekühlten Mischung gab man 5—10 mmol Katalysator (AlCl₃, TiCl₄ oder FeCl₃) und ließ bei Raumtemperatur 2 h bis 7 Tage reagieren. Anschließend wurde die Mischung in 100 cm³ ~ 2—2,5 N-Salzsäure gegossen. Danach wurde zweimal mit je 50 cm³ Diethylether ausgeschüttelt, der Auszug

mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert und der Ether verdampft. Ein fester Rückstand wurde aus Hexan, Benzol oder Ethanol umkristallisiert. Ein flüssiger Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt. Dazu wurden Kieselgelplatten der Schichtdicke 2,5 mm mit einer Mischung aus Benzol und Ethylacetat (9:1, Vol.) entwickelt. Die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Ester sind in Tab. 2 zusammengestellt, die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen für eine präparative Darstellung wurden zunächst in analoger Weise analytische Ansätze durchgeführt, deren Zusammensetzung nach dünnschichtchromatographischer Trennung UV-spektroskopisch bestimmt wurde⁵. Repräsentative Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 2 enthalten.

Literatur

- ¹ a) *O. Döbner*, Liebigs Ann. Chem. **210**, 249 (1881). b) *K. Fries* und *G. Fink*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4271 (1908); *K. Fries* und *W. Pfaffendorf*, ibid. **43**, 212 (1910).
- ² a) *A. H. Blatt*, Org. React. **1**, 342 (1942). b) *Y. Ogata*, Chem. Rev. Japan **9**, 199 (1943); *Y. Ogata* und *H. Tabuchi*, Tetrahedron **20**, 1661 (1964). c) *A. Gerecs*, in: *Friedel-Crafts and Related Reactions* (*G. A. Olah*, Hrsg.), Vol. 3, S. 499. New York: Interscience. 1964.
- ³ a) Vgl. z. B. *R. Martin*, Bull. soc. chim. France **1974**, 983, 1519.
b) *R. Martin*, Bull. soc. chim. France **1977**, 901 und dortige Literaturzitate.
- ⁴ a) *Le van Thoi* und *Nguyen van Hoang*, Ann. Fac. Sci. Univ. Saigon **1962**, 67, C.A. **62**, 2733 (1965); ibid. **1963—1964** (1), 19, C.A. **65**, 3780 (1966).
b) *S. Weisl*, Mh. Chem. **26**, 977 (1905); *E. Blan*, ibid. **26**, 1149 (1905); *N. Nakazawa*, *S. Matsuura* und *K. Kusuda*, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 495 (1954), C.A. **49**, 8182 (1955); *N. Nakazawa* und *K. Kusuda*, ibid. **75**, 257 (1955), C.A. **50**, 1661 (1956); *V. V. Mezheritskii* und *G. N. Dorofenko*, Zhur. Org. Khim. **5**, 515 (1969) [J. Org. Chem. (USSR) **5**, 502 (1969)].
- ⁵ *R. Martin*, *N. Gros*, *V. Böhmer* und *H. Kämmerer*, Mh. Chem., im Druck.
- ⁶ Vgl. *E. Däbritz*, Angew. Chem. **78**, 483 (1966).
- ⁷ *R. Martin*, Bull. soc. chim. France **1974**, 1523.
- ⁸ *W. Tadros*, *L. Ekladnis* und *A. B. Sakla*, J. Chem. Soc. **1954**, 2351.
- ⁹ *D. Lednicer* und *M. F. Grostic*, J. Org. Chem. **32**, 3251 (1967).